

Rec'd PCT/PTO 16 DEC 2004

10/517866

PCT/JP03/07686

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 6月17日

REC'D 22 AUG 2003

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-175374

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP2002-175374]

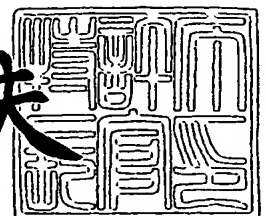
出 願 人
Applicant(s): 日立金属株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KU02007

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 35/04

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県京都郡苅田町長浜町 3 5 番地 日立金属株式会社
九州工場内

【氏名】 木村 聡朗

【特許出願人】

【識別番号】 000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】 本多 義弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックハニカム構造体、その製造方法及びそのためのコート材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コージェライトからなるセル壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成したセラミックハニカム構造体において、前記外周壁部の熱膨張係数が、前記セラミックハニカム構造体のセル壁の径方向の熱膨張係数より小さいことを特徴とするセラミックハニカム構造体。

【請求項 2】 前記外周壁部が非晶質シリカからなる粒子とコロイダルシリカから形成された非晶質酸化物マトリックスを前記粒子 100 質量部に対して 2～35 質量部の割合で含むことを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 3】 コージェライトからなるセラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材が非晶質シリカからなる粒子とコロイダルシリカを含み、前記粒子 100 質量部に対して、コロイダルシリカを固形分換算で 2～35 質量部の割合で含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 4】 非晶質シリカからなる粒子とコロイダルシリカを含み、前記粒子 100 質量部に対して、コロイダルシリカを固形分換算で 2～35 質量部の割合で含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の外周壁を形成するためのコート材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はセラミックハニカム構造体の外周壁に関するものである。

【0002】

【従来技術】

地域環境や地球環境の保全面から、自動車などのエンジンの排気ガスに含まれる有害物質を削減するため、セラミックハニカム構造体を使用した排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用フィルターが使用されている。

【0003】

図1はハニカム構造体の斜視図である。図1に示すように、通常、ハニカム構造体1は、外周壁3と、この外周壁3の内周側に各々直交するセル壁4により形成された多数のセル5を有する。そして、ハニカム構造体1は、金属製収納容器（図示せず）内で動かないように、収納容器内周面とハニカム構造体の外周壁との間に配置された把持部材により強固に把持されて収納されている。

【0004】

ハニカム構造体1は、従来、以下の工程で製造されている。
コーゼライト生成原料粉末と、成形助剤、造孔剤と水を、混合、混練して得たセラミック坯土を特殊金型を通じて押出成形することにより、外周壁3やセル壁4が一体に形成されたハニカム構造を有する成形体を得る。次に、乾燥炉で、成形助剤や造孔剤中成形体中の水分などを蒸発乾燥させ、更に焼成炉により、成形体中のバインダ等の成形助剤などのバインダ等を除去した後、所定温度下で焼成して、収縮、緻密化させ所定の形状と強度を持ち、セル壁4に微細な細孔を持つハニカム構造体1を得ていた。

【0005】

ディーゼルエンジン用の、例えば、外径が150mm以上で長さが150mm以上の大型セラミックハニカム構造体や、セル壁4の厚さが0.2mm以下と薄いハニカム構造体1を製造する場合、押出成形時に、成形体の自重が大きすぎたり、成形体自身の強度が不十分であったりすることから、自重を支えきれず、外周壁3の周縁部のセル壁4が潰れたり変形し、焼成後に所定の強度が得られないという問題があった。

【0006】

この問題を解決するため、特開平3-275309号公報には、セラミック坯土を押出成形、乾燥、焼成してハニカム構造を有する焼成体とした後、このハニカム構造を有する焼成体の外周壁3とその周縁部を研削加工によって所定寸法よ

り小さくする除去加工を行い、除去加工した周縁外周壁3の面にコート材を塗布、乾燥、硬化させて外周壁部2を形成する発明が開示されている。なお、ハニカム構造を有する焼成体とはハニカム構造体1とする途中工程のもの、外皮とは外周壁3とその周縁部を除去加工後にコーティング材などの塗布で形成されるものと定義する。この従来の発明によれば、ハニカム構造を有する焼成体の外周壁3とその周縁部を研削加工で除去しているので、外周壁3の周縁部の変形したセル5を除くことができ、また機械的強度を高くできるとしている。またハニカム構造を有する焼成体全体の真円度が低い場合にも、研削加工により真円度を高めた後に外周壁部を形成することにより、寸法精度が向上するまた機械的強度を高くできるとしている。そしてこの従来の発明に使用されるコート材としては、セラミックファイバーと無機バインダーとを使用すると外周壁部の強度を大きくことができ、更にコート材にハニカム構造体と同種の例えばコーゼライト粉末を添加するとハニカム構造体本体との熱膨張差を少なくすることができるので好ましいとしている。

【0007】

更に、上記のような構成のハニカム構造体における、外周壁部の耐剥離性を改善して、耐熱性、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体を得るため、特開平5-269388号公報では、外周壁部（外殻層）がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナにて形成された非晶質酸化物マトリックスとから構成してなることを特徴とするセラミックハニカム構造体の発明が開示されている。

【0008】

この発明によれば、軸方向に伸びる凹部を外周面に有するハニカム構造体本体を用い、この凹溝にコーゼライト骨材と無機バインダーからなるコート材を充填して外周壁部を設けている。このような構成にすることにより、ハニカム構造体に有効な補強をしつつ、外周壁部であるコート層の剥離によるハニカム構造体の使用中の強度低下を防止し、且つハニカム構造体の補強の際に惹起されるハニカム構造体の熱衝撃強度の低下を効果的に抑制せしめることができるとしている。そしてこの発明で使用されるコート材は、外周壁部とハニカム構造体の熱膨張差

を小さくし、熱応力により外周壁部にクラックが発生するのを防止するため、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナからなるコロイド状酸化物とを主成分として含み、且つコロイド状酸化物を、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの100重量部に対して、固形分換算で3～35重量部の割合で配合している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の特開平3-275309号公報及び特開平5-269388号公報に記載の発明のセラミックハニカム構造体を排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用フィルターとして使用した場合には、以下のような問題があった。

セラミックハニカム構造体を触媒担体及び微粒子除去フィルタとして用いる場合には、これらが収納される金属製容器に支持部材を介して強固に把持されている。そして、上記触媒担体或いは微粒子除去フィルタとして使用される際にはセラミックハニカム構造体の軸方向に形成されている多数の流通孔を高温の排気ガスが流通することから、特に始動時には、局所的に急激な温度上昇が生じ、セラミックハニカム構造体の中心部と外周壁部で温度差による熱応力が発生し、セラミックハニカム構造体の外周壁部に割れが発生することがあった。

【0010】

また、微粒子除去用フィルタの場合は、フィルタ上に堆積した微粒子を燃焼させる再生処理の際の発熱により特に微粒子の堆積が局所的に多いハニカム構造体の中心付近が局所的に温度が上昇し、温度差による熱応力によりセラミックハニカム構造体の外周壁部に割れが発生することがあった。このような現象は、特に、ディーゼル機関の排気ガス浄化用触媒担体、或いは微粒子除去用フィルタとして用いられるような、外径200mm以上、且つ、長さが200mm以上の大型セラミックハニカム構造体の場合には、発生しやすいという問題があった。

【0011】

従って本発明の目的は、排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用フィルター、特に排気ガス浄化用の触媒コンバータとして使用した場合に熱応力に伴う割れの発生しにくいセラミックハニカム構造体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記従来技術の熱応力に伴う外周壁部割れの問題に関して鋭意検討を行った。上記従来技術の発明では、コーゼライトからなるハニカム構造体の外周面にコーゼライト粒子及び無機バインダーからなるコート材を塗布、乾燥し、場合によっては焼成されて外周壁部が形成されていることから、ハニカム構造体本体の熱膨張係数に対して、外周壁部の熱膨張係数が必然的に大きくなる。これはハニカム構造体本体が、押出成形法により、原料の板状カオリン粒子を狭いスリットを通過させる際に壁面内に配向させ、その後焼成で生成されるコーゼライト結晶を配向させ、ハニカム構造体の流通孔方向や径方向の熱膨張係数が小さくなるようにしているのに対し、外周壁部は塗布により形成されることから、コーゼライト粒子はランダム配向となっていること、また、外周壁部には熱膨張を大きくする無機バインダーが添加されているためである。従って、コート材を乾燥、或いは焼成後に室温に戻すことにより、乾燥或いは焼成でハニカム構造体のセル壁と外周壁部の固着、及びハニカム構造体のセル壁と外周壁部の熱膨張係数の違いにより、外周壁部には引張応力、セル壁には圧縮応力が残留することになる。

【0013】

このようにして得たハニカム構造体を収納容器に収納する際に把持部材による把持力を加えても、外周壁部に引張応力が残留することになるのである。一般にセラミックスは圧縮応力に比べて、引張応力に弱い性質を持つことから、セラミックス部品として使用する場合は、極力引張応力が発生せぬよう配慮されるのであるが、かかる外周壁部に引張応力が作用した状態で、ハニカム構造体の中心部の温度が急上昇すると、セル壁と外周壁部の温度差により、更に外周壁部に引張応力が作用し、外周壁部に割れが発生しやすくなるのである。そこで割れの発生し易いハニカム構造体外周壁部を使用中に圧縮の応力状態に保持できれば、割れは発生しにくいと考え本発明に想到した。

【0014】

すなわち、本発明のセラミックハニカム構造体は、コーゼライトからなるセラ

ミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成したセラミックハニカム構造体において、前記外周壁部の熱膨張係数が、前記セラミックハニカム構造体のセル壁の径方向の熱膨張係数より小さいことを特徴とする。

また本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁部が非晶質シリカからなる粒子とコロイダルシリカから形成された非晶質酸化物マトリックスを前記粒子100質量部に対して2～35質量部含むと良い。

また、本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法は、コーージェライトからなるセラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材が非晶質シリカからなる粒子とコロイダルシリカを含み、前記粒子100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分換算で2～35質量部の割合で含むことを特徴とする。

また本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁部を形成するためのコート材は、非晶質シリカからなる粒子とコロイダルシリカを含み、前記粒子100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分換算で2～35質量部の割合で含むことを特徴とする。

【0015】

【作用】

次に本発明の構成要件について説明する。

本発明のセラミックハニカム構造体は、外周壁部の熱膨張係数が、セル壁の径方向の熱膨張係数より小さいことから、ハニカム構造体の外周壁部には圧縮の残留応力が、ハニカム構造体本体には引張の残留応力が付与されている。このような残留応力状態になるのは、コート材を乾燥、或いは焼成後に室温に戻すことにより、乾燥或いは焼成でハニカム構造体のセル壁と外周壁部が固着し、冷却過程でハニカム構造体のセル壁と外周壁部の熱膨張係数の違いにより、外周壁部には圧縮応力、セル壁には引張応力が残留するためである。そのため、使用時、特に始動時に、セラミックハニカム構造体本体の中心部が急加熱され、セラミックハニカム構造体の中心部と外周壁部で温度差が発生しても、外周壁部には圧縮の残留

応力が付与されていることから、外周壁部には引張応力が発生しにくく、外周壁部に発生する割れを防止することができる。

【0016】

本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁部が非晶質シリカからなる粒子とコロイダルシリカから形成された非晶質酸化物マトリックスを前記粒子100質量部に対して2～35質量部含む場合には、形成される外周壁部の熱膨張係数がコーゼライトからなるハニカム構造体本体に比較して小さくすることができるため、外周壁部焼結後の冷却に伴いハニカム構造体の外周壁部には圧縮の残留応力が、ハニカム構造体本体には引張の残留応力が付与される。そのため、使用時、特に始動時に、セラミックハニカム構造体本体の中心部が急加熱され、セラミックハニカム構造体の中心部と外周壁部で温度差が発生しても、外周壁部には圧縮の残留応力が付与されていることから、外周壁部には引張応力が発生しにくく、外周壁部に発生する割れを防止することができる。

特に外周壁部の熱膨張係数は $6.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。これはコーゼライトの熱膨張係数が $10.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 程度であることから、外周壁部の熱膨張係数が $6.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下程度であれば、通常の使用時に発生するハニカム構造体外周壁部とハニカム構造体本体との温度差に伴い発生する膨張量の違いに伴う外周壁部の割れを防止することができる。

【0017】

ここで、本発明のハニカム構造体の外周壁部に用いられる粒子が非晶質シリカが良いとする理由は、非晶質シリカは $5.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数を有し、ハニカム構造体本体として用いられているコーゼライトに比べて熱膨張係数が低いため、非晶質シリカを含有する外周壁部の熱膨張係数をハニカム構造体の熱膨張係数より小さくできるからである。ここで、非晶質シリカとは100%全てが非晶質シリカである必要は無く、質量%で70%以上が非晶質シリカであれば低熱膨張である。更に非晶質シリカの平均粒径は、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下であると、強度及び耐熱衝撃性に優れた外周壁部が得られる。非晶質シリカの平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であると、非晶質シリカを結合するための無機バインダーを多量に必要とするため外周壁部の耐熱衝撃性が低下することもあるからであ

り、非晶質シリカの平均粒径が $100\mu\text{m}$ を超えると、外周壁部の強度が低下することもあるからである。より好ましいシリカの平均粒径は $5\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下である。ここで、非晶質シリカ粒子とは、所謂ファイバー状のものは含まず、概略等方的な粒子形状のことを指す。例えば非晶出シリカ粒子の長径に対する短径の比であるアスペクト比が10以下の場合には、非晶質シリカの表面積が小さくなることから、非晶質シリカ同士を結合するためのコロイダルシリカの添加量を少なくすることが出来るため、耐熱衝撃性に優れる外周壁部を得ることが出来る。アスペクト比の好ましい範囲は3.0以下である。

【0018】

また、コロイダルシリカから形成された非晶質酸化物マトリックスを含むのは、コーティング時に非晶質シリカのバインダーとしてコロイダルシリカを用いると外周壁のコーティング時の塗布性に優れるとともに、外周壁部の骨材で有る非晶質シリカとの接合性に優れ高強度の外周壁部を形成できるからである。ここで、外周壁部が非晶質シリカからなる粒子100質量部に対して、コロイダルシリカから形成された非晶質酸化物マトリックスを2～35質量部の割合で含むのは2質量%未満では、非晶質シリカからなる粒子の間を強固に結合できないこともあるためであり、また35質量%を超えると、焼成時や熱衝撃試験時に外周壁部に亀裂が入りやすくなるためである。

【0019】

本発明のハニカム構造体がコージェライトからなるセラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、再度外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するのは、ハニカム構造体は通常コージェライトからなる原料を押出し成形し、一体で外周壁部を有するハニカム構造とするが、段落【0012】で説明したように外周壁とセル壁が一体に押出成形、焼成されたコージェライトからなる外周壁では、ハニカム構造体内部のセル壁と熱膨張係数が同じ或いは大きくなるため、一度コージェライトからなる外周壁を完全に削除した後、再度、ハニカム構造体内部のセル壁より小さい熱膨張係数を有する外周壁部を形成するのである。

【0020】

さらに本発明のハニカム構造体がコージェライトからなるセラミックハニカム構

造体の周縁部を加工により除去した後、再度外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するのは、外周面に軸方向に伸びる凹部を配置させ、この凹溝にコート材を充填して外周壁部を設けることにより、ハニカム構造体本体と外周壁を強固に接合できるためであり、また、外周壁 3 の周縁部の変形したセル壁 5 を除くことができるため、機械的強度を高くできるからである。またハニカム構造を有する焼成体全体の真円度が低い場合にも、研削加工により真円度を高めた後に外周壁部を形成することにより、寸法精度が向上する。また機械的強度を高くできる

【 0 0 2 1 】

セラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材が非晶質シリカからなる粒子とコロイダルシリカを含み、前記粒子 1 0 0 質量部に対して、コロイダルシリカを固形分換算で 2 ～ 3 5 質量部の割合で含んでいることから、使用時にヒートショックの大きな排気ガス浄化用の触媒コンバータに用いても、特に外周壁部に生じやすいクラック等の問題が発生しにくく、ハンドリング時にも外周壁部に割れの発生しにくいセラミックハニカム構造体を得ることが出来る。

また、本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法に関して、セラミックハニカム構造体の外周壁を加工除去するのは、セラミックハニカム構造体の乾燥後、焼結後どちらでも構わないが、ハニカム構造体本体に外周壁部を形成するのは、焼結されたハニカム構造体であることが望ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明に係るコート材においては、非晶質シリカからなる粒子を用いるのは、非晶質シリカからなる粒子が特に熱膨張係数が小さいからである。コロイダルシリカを用いたのは、非晶質シリカからなる粒子の間を強固に結合して外周壁部を形成することにより、強固な外周壁部が形成されるからである。ここで、コート材が非晶質シリカからなる粒子 1 0 0 質量部に対して、コロイダルシリカを固形分換算で 2 ～ 3 5 質量部の割合で含むのは 2 質量部未満では、非晶質シリカからなる粒子の間を強固に結合できないためであり、また 3 5 質量部を超えると、焼成時や熱衝撃試験時に外周壁部に亀裂が入りやすくなるためである。

【 0 0 2 3 】

更に、乾燥後に焼成操作を施すことにより、非晶質シリカからなる粒子とコロイダルシリカを含むコート材が周縁部を加工により除去されたセラミックハニカム構造体の外周面に固着され、強固で熱衝撃にも強い外周壁部が形成されるのである。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態につき説明する。

（実施例）

カオリン、タルク、シリカ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、 SiO_2 ：48～52%、 Al_2O_3 ：33～37%、 MgO ：12～15%を含むようなコーゼライト生成原料粉末とし、これにメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のバインダー、潤滑剤、造孔材としてグラファイトを適量添加し、乾式で十分混合した後、規定量の水を添加注水、十分な混練を行って可塑化したセラミック杯土を作成精製した。

【0025】

次いで、杯土を公知の押出成形用口金を通してることにより、外周壁3とセル壁4とが一体に形成されたハニカム構造を有する成形体とした後、乾燥、焼成操作を加えることにより、セル壁厚0.3mm、セル壁のピッチ1.5mm、外径寸法280mm、全長300mmの外周壁3とセル壁4とが一体に形成されたコーゼライト質セラミックハニカム焼成体を得た。セル壁の気孔率は65%、平均細孔径は20 μm 、セル壁の径方向の熱膨張係数は $10.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であった。

【0026】

得られたコーゼライト質セラミックハニカム焼成体の周縁部を円筒研削盤を用いて加工除去することにより、外周面に凹溝を有する、外径263.7mm、全長300mmのハニカム体Aを準備した。

また、同様の方法で、セル壁厚0.3mm、セル壁のピッチ1.5mm、外径寸法264.7mm、全長300mm、外周壁の厚さ0.5mmの外周壁3とセル壁4とが一体に形成されたコーゼライト質セラミックハニカム焼成体のハニ

カム体Bを準備した。

【0027】

一方、コート材として、表1に示す材料を主原料として用い、表2に示す配合比率で混合、更に、有機バインダー、水を加えて混練し、セラミックハニカム構造体に塗布可能なペースト状になるように調整した。

【0028】

【表1】

	平均 粒子径 (μm)	固形分 (質量%)	化学組成(質量%)							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
非晶出シリカA	14.1	—	≥99.5	0.08	—	0.003	0.002	—	0.001	—
非晶出シリカB	30.1	—	≥99.5	0.02	—	0.004	0.002	—	0.002	—
コーゼライトA (気孔率35%)	15	—	50.3	33.1	13.7	0.4	—	0.1	0.8	0.2
コーゼライトB (気孔率65%)	12	—	50.1	33.2	13.8	0.4	—	0.1	0.9	0.2
コロイダルシリカ	—	50	98	≤0.1	≤0.1	0.5	—	≤0.1	—	—

【0029】

次いで、本発明の実施例1～6及び比較例1、2の場合は、ハニカム体としてコーゼライト質セラミックハニカム焼成体の周縁部が加工除去されたハニカム体Aを用い、このハニカム体の外周部に各種コート材を約1.5mmの厚さで塗布し、70℃2時間の乾燥操作を行った後、850℃2時間の条件で焼成を行い、ハニカム構造体を得た。ここで、実施例1～3では、コート材に平均粒径14.1 μm の非晶質シリカを骨材として用い、コロイダルシリカの量を変化させた。本発明の実施例4～6は、平均粒径30.1 μm の非晶質シリカを骨材として用い、コロイダルシリカの量を変化させた。比較例1は骨材として気孔率35%のコーゼライト粉末を用い、比較例2は骨材として気孔率65%のコーゼライト粉末を用いた。

【0030】

【表 2】

	ハニカム体	コート材配合比(質量比)					外周壁物性		耐熱衝撃温 度 (°C)
		非晶質 シリカA	非晶質 シリカB	コージエ ライトA	コージエ ライトB	コロイダル シリカ*	表面硬度 (引掻き傷深 さ) (mm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	
本発明例1	A	100	—	—	—	2.5	0.44	4.0	700
本発明例2	A	100	—	—	—	7	0.11	4.1	650
本発明例3	A	100	—	—	—	14	0.02	5.1	625
本発明例4	A	—	100	—	—	2.5	0.39	4.0	675
本発明例5	A	—	100	—	—	7	0.10	4.5	650
本発明例6	A	—	100	—	—	14	0.02	5.3	625
比較例1	A	—	—	100	—	7	0.46	10.6	575
比較例2	A	—	—	—	100	7	0.52	10.6	600
比較例3	B	100	—	—	—	7	0.11	4.1	500

* ;コロイダルシリカは固形分の質量比

【0031】

また、比較例3の場合は、ハニカム体として外周壁とセル壁とが一体に形成されたコーゼライト質セラミック焼成体のハニカム体Bを採用し、このハニカム体の外周面に平均粒径14.1 μ mの非晶質シリカとコロイダルシリカを主成分とする実施例2と同様のコート材を約1mmの厚さで塗布し、70℃2時間の乾燥操作を行った後、850℃2時間の条件で焼成を行い、ハニカム構造体を得た。

【0032】

上記実施の形態で作製したハニカム構造体を、表面硬度を測定するためにGeor
ge

Fischer社製Core Hardness TesterのType PKHを使用し、二回転させることで引っかき傷をつけて、その傷深さを非接触三次元測定器クイックビジョン（株式会社ミットヨ製）を使用して測定し、表面硬度を評価した。

次にセラミックハニカム構造体に対して、耐熱衝撃性の評価を行った。耐熱衝撃性の評価試験は、一定温度に加熱された電気炉中にセラミックハニカム構造体を挿入して30分間保持し、その後室温に急冷し、目視観察でクラックが発見された温度差（加熱温度－室温）を耐熱衝撃温度とした。また、目視による判定でクラックが発見されない場合は、25℃温度を上昇させ同様の試験を行い、クラックが発生するまで繰り返した。なお、試験数は各3個とし、それらの最低温度差を示した。結果を表2に示す。

さらに試験後に、外周壁部を切り出し、40℃から800℃までの熱膨張係数を測定した結果を表2に示す。

【0033】

本発明の実施例の1～6は、非晶質シリカを骨材として用いることにより、コーゼライトを骨材として用いた比較例1, 2に比べて、外周壁部の熱膨張係数が低くなり、耐熱衝撃温度は向上していることが判る。また、配合されるコロイダルシリカの添加量が増えるに従い、外周壁部の表面硬度は増加するが、耐熱衝撃温度は低下することがわかる。比較例1, 2の場合には、骨材として気孔を多量に有するコーゼライトを用いていることにより、表面硬度は低下している。また、セラミックハニカム構造体の外周壁の除去を行わずに、外周面にコート材を

塗布した比較例 3 の場合には、表面硬度は高いが耐熱衝撃温度が低いことが判る。これは、ハニカム体 B は、軸方向に伸びる凹部を外周面に有しないことから外周壁とハニカム体との接着強度が小さいためと思われる。

【0034】

一方、比較のため、ハニカム構造を有する焼成体を研削盤に取り付け、外周壁 3 とその周縁部を研削砥石で除去加工を行った。次に、除去加工部にコーティング材を塗布、乾燥、硬化させ、外皮 2 が形成された比較例のハニカム構造体 1 とした。この比較例のハニカム構造体 1 について、アイソスタティック破壊強度を測定した結果、2.1 MPa と低かった。また、研削盤での、ハニカム構造を有する焼成体の外周壁 3 とその周縁部の除去加工は、効率が悪かった。

【発明の効果】

以上、説明のとおり、本発明のハニカム構造体によれば、外周壁部を形成する工程及び外周壁部を形成するコート材を適切に選択することで、排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒捕集用フィルター、特に排気ガス浄化用の触媒コンバータとして使用した場合に熱応力に伴う割れの発生しにくいセラミックハニカム構造体を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ハニカム構造体の斜視図である。

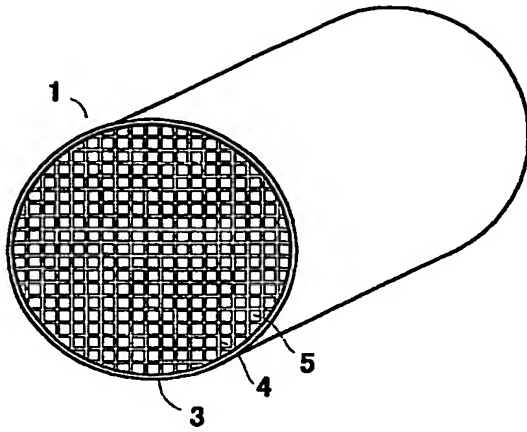
【符号の説明】

- 1：ハニカム構造体
- 3：外周壁
- 4：セル壁
- 5：セル

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外周壁部を形成するコート材の材質及びその形成工程を適切に選択することで、ハニカム構造体の外周部とコート材との密着性を良くして、排気ガス浄化フィルタとして収納容器に収納する際に外皮の欠けや割れを少なくするハニカム構造体の製造方法を得る。

【解決手段】 コージェライトからなるセル壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成したセラミックハニカム構造体において、前記外周壁部の熱膨張係数が、前記セラミックハニカム構造体のセル壁の径方向の熱膨張係数より小さいことを特徴とするセラミックハニカム構造体である。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-175374
受付番号	50200874093
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 6月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月17日

次頁無

特願 2002-175374

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005083]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名

日立金属株式会社

2. 変更年月日

1999年 8月16日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏 名

日立金属株式会社